

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

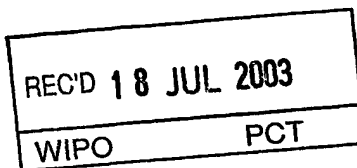
2002年 6月14日

出願番号  
Application Number:

特願2002-173489

[ST.10/C]:

[JP2002-173489]



出願人  
Applicant(s):

三井化学株式会社

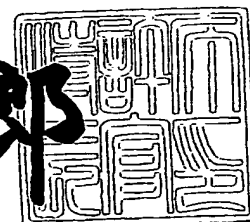
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3053018

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001245

【提出日】 平成14年 6月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08K 5/3492

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

    【氏名】 上原 完

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

    【氏名】 木村 友彦

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

    【氏名】 守屋 悟

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

    【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005278

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体組成物およびその組成物からなる成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性重合体 (a 1) および熱硬化性重合体 (a 2) から選ばれる少なくとも 1 種の重合体 (A) : 100 重量部に対して、  
金属水酸化物 (B) : 50 ~ 250 重量部  
トリアジン系化合物 (C) : 0.1 ~ 40 重量部  
多価アルコール (D) : 0.1 ~ 40 重量部  
の割合で含有することを特徴とする重合体組成物。

【請求項 2】

熱可塑性重合体 (a 1) がエチレン系重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の重合体組成物。

【請求項 3】

トリアジン化合物 (C) 及び多価アルコール (D) の重量比率が下記式 (1) の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の重合体組成物。

$$(D) / (C) \geq 1 \quad (1)$$

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の重合体組成物からなることを特徴とする成形体。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の成形体が電線の絶縁体および／またはシースであることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高度の難燃性を有する重合体組成物とその用途に関わる。

【0002】

【従来の技術】

家庭用電気製品、建築物、室内装飾品、自動車部品、電子機器の内部配線などに多種の熱可塑性重合体、熱硬化性重合体が使用されている。これらの重合体の大部分（特にオレフィン系重合体）は易燃性である。

防災上の見地から、各種施設、構造物などの不燃化、難燃化の要請が高まり、特に家庭用電気製品等のように火元となる可能性のあるものは高度の難燃性が必要とされている。内部配線材の難燃性の基準は、例えば米国のUL規格（Underwriters Laboratories Inc.）等で定められており、VW-1試験と呼ばれる垂直燃焼試験で評価される。そこで、高熱や火災に晒された場合でも長時間使用に耐える素材が求められており、多くの熱可塑性重合体や熱硬化性重合体などに高い難燃性を付与するために、重合体製造時または成形品製造時などに難燃剤を添加する方法が広く採用されている。

難燃剤としては、金属水酸化物；ホウ酸塩；有機ハロゲン化物；リン酸塩、赤リン、有機リン化合物等のリン系化合物；有機窒素化合物など多くのものが使われている。これらのうち特に有機ハロゲン化合物、有機リン化合物などが優れた難燃効果を発揮する。

#### 【0003】

しかし、これらのハロゲン含有化合物は樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、樹脂自身を劣化させ、着色を起こしたり、また火災の際にハロゲン化水素を発生したりするなどの問題がある。

#### 【0004】

従来からハロゲンを含まない難燃剤として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤が用いられている。しかしこれらの無機化合物のみでは難燃効果が低く、大量に添加しないと十分な効果を発現できず、また大量に添加すると樹脂本来の物性が損なわれる場合があり、その使用範囲には限界があった。

#### 【0005】

一方、ハロゲンを含まず、比較的良好な難燃効果が得られる難燃剤として、特定の有機リン化合物、特定の有機窒素化合物などがあり、これらもしばしば実用に供されている。

## 【0006】

従来の有機リン酸エステル系難燃剤を代表するものとしてトリフェニルホスフェート（これを以下「TPP」という）があるが、この化合物は耐熱性が低くかつ揮発性が高いため、高温で成形する樹脂には適さず、特に成形時金型汚染のため使用範囲が限定される。

## 【0007】

有機リンを低揮発化し、難燃剤として使用するものとして、特公昭51-19858号、特開昭59-202240号などに記載されている縮合リン酸エステルがある。これらのものはTPPより耐熱性や低揮発性に優れるものの、リン含量当たりでの難燃化効果はTPPを超えるものではなく、大量に添加する必要があり、そのため樹脂の可塑剤としての効果のため熱変形温度を大幅に低下させるなどの問題があった。

## 【0008】

また、ポリリン酸アンモニウム等のポリリン酸塩、ポリリン酸アミド等の縮合リン酸系の難燃剤を用いる処方も多く提案されている（特開昭54-22450号公報、特開平9-316250号公報等）。しかしポリリン酸は、吸水性であり、吸水により電気抵抗が次第に下がるため、電線・ケーブル等の絶縁被覆材には不適であるなど、用途が限られてくる。

また、最近では湖沼など閉鎖水系の富栄養化を抑制するため、リン系難燃剤に代わる処方も求められている。

## 【0009】

メラミン等の有機窒素化合物も比較的高い難燃効果を示している（特開平8-176343号公報等）。しかし従来は、より高い難燃効果を狙うために、リン系難燃剤と併用することが多かった。

## 【0010】

## 【発明が解決すべき課題】

本発明の課題は、ハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤を含まなくても高度の難燃性を有する重合体組成物、特に電線用被覆材、シースとして好適な難燃性重合体組成物を提供することである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明の重合体組成物は、

熱可塑性重合体 (a 1) および熱硬化性重合体 (a 2) から選ばれる少なくとも

1 種の重合体 (A) : 100重量部に対して、

金属水酸化物 (B) : 50~250重量部

トリアジン系化合物 (C) : 0.1~ 40重量部

多価アルコール (D) : 0.1~ 40重量部

の割合で含有することを特徴とする。

上記難燃性重合体組成物は、各種成形体、特に電線の被覆材、シースの素材として好適である。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の重合体 (A) は、熱可塑性重合体 (a 1) 及び熱硬化性重合体 (a 2) から選ばれる少なくとも 1 種の重合体である。これらは単独で用いても、複数をブレンドして用いてもよい。

熱可塑性重合体 (a 1)

熱可塑性重合体としては、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ポリブテン、ポリ4-メチル1-ペンテン等のオレフィン系重合体；スチレンブロック共重合体；ポリ酢酸ビニル；ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル等のアクリル系重合体；ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル；PET等のポリエステル；ポリウレタン；ポリアミド；ポリフェニレンスルフィド；ABS樹脂；ポリカーボネートなどが挙げられる。これらは単独で用いても、複数をブレンドして用いてもよい。中でもエチレン系重合体、スチレンブロック共重合体が好ましい。

【 0 0 1 3 】

エチレン系重合体としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタク

リル酸共重合体及びそのアイオノマー、エチレン・メタクリレート共重合体等があげられる。その分子構造は、直鎖状であってもよいし、長鎖または短鎖の側鎖を有する分岐状であってもよい。また、これらの重合体はポリエチレンとの混合物でもかまわない。

#### 【0014】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の場合、コモノマーとして使用される $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数3~20、好ましくは3~10までの $\alpha$ -オレフィンであって、エチレンとのランダム共重合体である。 $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよびそれらの組み合わせを挙げることができ、中でもプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。また、必要に応じて他のコモノマー、例えば1,6-ヘキサジエン、1,8-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等のジエン類や、シクロペンテン等の環状オレフィン類等を少量含有してもよい。共重合体中のエチレン含量は、30~99.9 (モル%)、好ましくは50~99.5 (モル%) さらに好ましくは75~99.5 (モル%) である。

上記エチレン系重合体の製造法については特に制限はないが、ラジカル重合触媒、フィリップス触媒、チーグラ-ナッタ触媒、あるいはメタロセン触媒を用いて、エチレンの単独重合、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合することによって製造することができる。

#### 【0015】

スチレンブロック共重合体としては、スチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びこれらの水添加物等が挙げられる。

#### 【0016】

##### 熱硬化性重合体 (a2)

本発明の熱硬化性重合体としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂

、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン、シリコーン樹脂等を挙げることができる。これらは単独で用いても、複数をブレンドして用いてもよい。

【0017】

金属水酸化物 (B)

本発明の金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マンガン、水酸化亜鉛、ハイドロタルサイト等が挙げられる。

トリアジン系化合物 (C)

本発明のトリアジン系化合物とは、トリアジン環を含有する化合物であって、メラミン、アンメリン、メラム、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロジグアナミン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジメラミン、エチレンジメラミン、トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン、1, 3-ヘキシレンジメラミン等が挙げられ、メラミンシアヌレートが特に好ましい。

【0018】

多価アルコール (D)

本発明の多価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアネート、ポリエチレングリコール、グリセリン、でんぷん、ブドウ糖、セルロース、ソルビトール等が挙げられる。

その他添加剤

本発明に係る重合体組成物には、上記の他に、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、滑剤などの添加剤を配合することができる。

【0019】

重合体組成物

本発明の重合体組成物は、熱可塑性重合体 (a1) および熱硬化性重合体 (a2) から選ばれる少なくとも一種の重合体 (A) : 100重量部に対して、



金属水酸化物 (B) を 50～250 重量部、好ましくは 70～200 重量部  
 トリアジン系化合物 (C) を 0.1～ 40 重量部、好ましくは 10～30 重量部  
 多価アルコール (D) を 0.1～ 40 重量部、好ましくは 10～30 重量部の割合で  
 含有している。

さらに、トリアジン化合物 (C) 及び多価アルコール (D) の重量比率  
 (D) / (C) を好ましくは 1 以上にすると難燃効果がいっそう高まる。

#### 【 0 0 2 0 】

本発明に係る重合体組成物は、上記の (A) (B) (C) および (D) 成分と、必要に応じて配合される添加剤とを、種々の従来公知の方法で溶融混合することにより調製される。

例えば、本発明に係る重合体組成物は、上記各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で溶融混練することによって得られる。

#### 【 0 0 2 1 】

これらの内でも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質の重合体組成物が得られる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤などを添加することもできる。

#### 【 0 0 2 2 】

#### 成形体

本発明に係る成形体は、上記のようにして得られる、本発明に係る重合体組成物を用い、従来公知の溶融成形法、たとえば押出成形、回転成形、カレンダー成形、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形、粉末成形、ブロー成形、真空成形などの方法により、種々の形状に成形することができる。

#### 【 0 0 2 3 】

本発明に係る重合体組成物を電線シースおよび電線被覆の用途に使用する場合、本発明に係る成形体は、電線シースおよび被覆層であり、この電線シ-

スおよび被覆層は、従来公知の方法たとえば押出方法により電線の周囲に形成される。

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、高度の難燃効果を有する重合体組成物、およびその成形体を提供することができる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、上記のような効果を有するので、各種成形体、たとえば電線被覆、テープ、フィルム、シート、パイプ、ブロー成形体などの用途に好適であり、特に電線シースおよび電線被覆の用途に好適である。

【 0 0 2 5 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

(実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 1 2)

エチレン系共重合体 (三井化学株式会社製、商品名タフマー A-1085、密度:885kg/m<sup>3</sup>、MFR 2.16kg : 1.2g/10min.-190℃)、水酸化マグネシウム、メラミンシアヌレート、ペンタエリスリトール、ホウ酸亜鉛を表 1 に記載した重量部で配合し、バンバリーミキサーを用い、樹脂温度 190℃で溶融混練、造粒を行ない、重合体組成物のペレットを得た。

【 0 0 2 7 】

この重合体組成物を溶融押出機 (東洋精機社製、製品名 ラボプラストミル) に電線被覆用ダイスを設置したものをを用いて、ダイス温度:220℃、スクリー回転:30rpm、押出量:1.6～1.8kg/hで素線径 0.45mmの軟銅線の 7本撚り導体 (外径約1.35mm) の周囲を0.8mm厚の重合体組成物で被覆して仕上がり径3.0mmの絶縁電線のサンプルを得た。

【 0 0 2 8 】

垂直燃焼試験 (VW-1)

得られた絶縁電線のサンプルの、絶縁被覆の難燃性を、前出のUL規格に規定

されたVW-1垂直燃焼試験により評価した。すなわち図1に示すように、試験装置のチャンバー1内に、試料である長さ17インチの絶縁電線2を垂直に設置するとともに、その下端から13インチ上方の位置にクラフト紙3を貼りつけ、また絶縁電線2の下方には脱脂綿4を置いた。

## 【0029】

つぎに、絶縁電線2の前方に配置したバーナー5に着火して、その炎を、図中一点鎖線で示すように絶縁電線2の、下端から3インチ上方の位置に、70°の角度で15秒間、接炎させる燃焼操作を5回繰り返し行い、各回ごとに、絶縁被覆に燃え移った炎が、バーナー5の炎を消してから何秒後に消火したかを測定して、そのうちの最長延焼時間を記録した。

## 【0030】

そして以上の試験を3回行って、(1) 各試験時の最長延焼時間が3回とも60秒以下であること、(2) 絶縁被覆からの延焼によりクラフト紙3が焦げないこと、(3) 燃焼落下物によって脱脂綿4が燃えないこと、の3つの条件を全て満足したものを難燃性良好(合格)、いずれか1つでも満足しなかったものを難燃性不良(不合格)として評価した。また、難燃性の序列をつけるために評価が不合格だったものについて、上記3条件のうちの2つを満足したものを(△)、上記3条件のうちの1つを満足したものを(▲)、上記3条件のうちの全てを満足しないものを(×)と区別した。その結果を表1に示す。

不合格だったものについては、難燃性の序列に従って被覆厚を増加させることにより合格が期待できる。従って(△)は比較的少ない増加で合格レベルに達することが期待できるが、(▲)、(×)は被覆を相当厚くする必要がある。

【表1】

表1 導体:素線数/素線径mm=7/0.45、外径=1.35mm、仕上がり径=3.0mm

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	実施例1	実施例2	実施例3
A-1085	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mg(OH) <sub>2</sub>	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
メラミンシアヌレート		10	10	30			30	40	30	20
ペンタエリスリトール		10			30			20	30	40
ホウ酸亜鉛		10	10			30	30			
垂直燃焼試験(VW-1)	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
難燃性序列	x	x	x	x	x	x	▲	△	-	-

表1(続き)

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	実施例4	実施例5	実施例6
A-1085	100	100	100	100	100	100	100	100
Mg(OH) <sub>2</sub>	220	220	220	220	220	220	220	220
メラミンシアヌレート		30			30	15	10	5
ペンタエリスリトール			30			5	10	15
ホウ酸亜鉛				30	30			
垂直燃焼試験(VW-1)	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
難燃性序列	x	▲	▲	▲	▲	△	-	-

1)数値の単位は重量部である。

2)表中、空欄はその成分を配合しなかったことを示す。

【0031】

(実施例7～9、比較例13～15)

タフマー A-1085、水酸化マグネシウム、メラミンシアヌレート、ペンタエリスリトール、ホウ酸亜鉛を表2に記載した重量部で配合し、バンバリーミキサーを用い、樹脂温度190℃で熔融混練、造粒を行ない、重合体組成物のペレットを得た。

【0032】

この重合体組成物を熔融押出機（東洋精機社製、製品名 ラボプラストミル）に電線被覆用ダイスを設置したものをを用いて、ダイス温度:220℃、スクリュー回転:30rpm、押出量:1.6～1.8kg/hで素線径 1.6mmの軟銅線の 7本撚り導体（外径約4.8mm）の周囲を1.0mm厚の重合体組成物で被覆して仕上がり径6.8mmの絶縁電線のサンプルを得た。

そして、得られたサンプルにつき、垂直燃焼試験（VW-1）を前記と同様におこなった。結果を表2に示す。

【0033】

【表 2】

表2 導体素線数/素線径mm=7/1.6、外径=4.8mm、仕上がり径=6.8mm

	比較例13	比較例14	比較例15	実施例7	実施例8	実施例9
A-1085	100	100	100	100	100	100
Mg(OH) <sub>2</sub>	150	150	150	150	150	150
メラミンシアヌレート			20	25	20	15
ペンタエリスリトール		20		15	20	25
ホウ酸亜鉛		20	20			
垂直燃焼試験(VW-1)	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
難燃性序列	x	▲	▲	△	-	-

1) 数値の単位は重量部である。

2) 表中、空欄はその成分を配合しなかったことを示す。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 UL 規格に規定された VW-1 燃焼試験装置の部分切り欠き斜視図である。

【符号の説明】

- 1 チャンバー
- 2 絶縁電線
- 3 クラフト紙

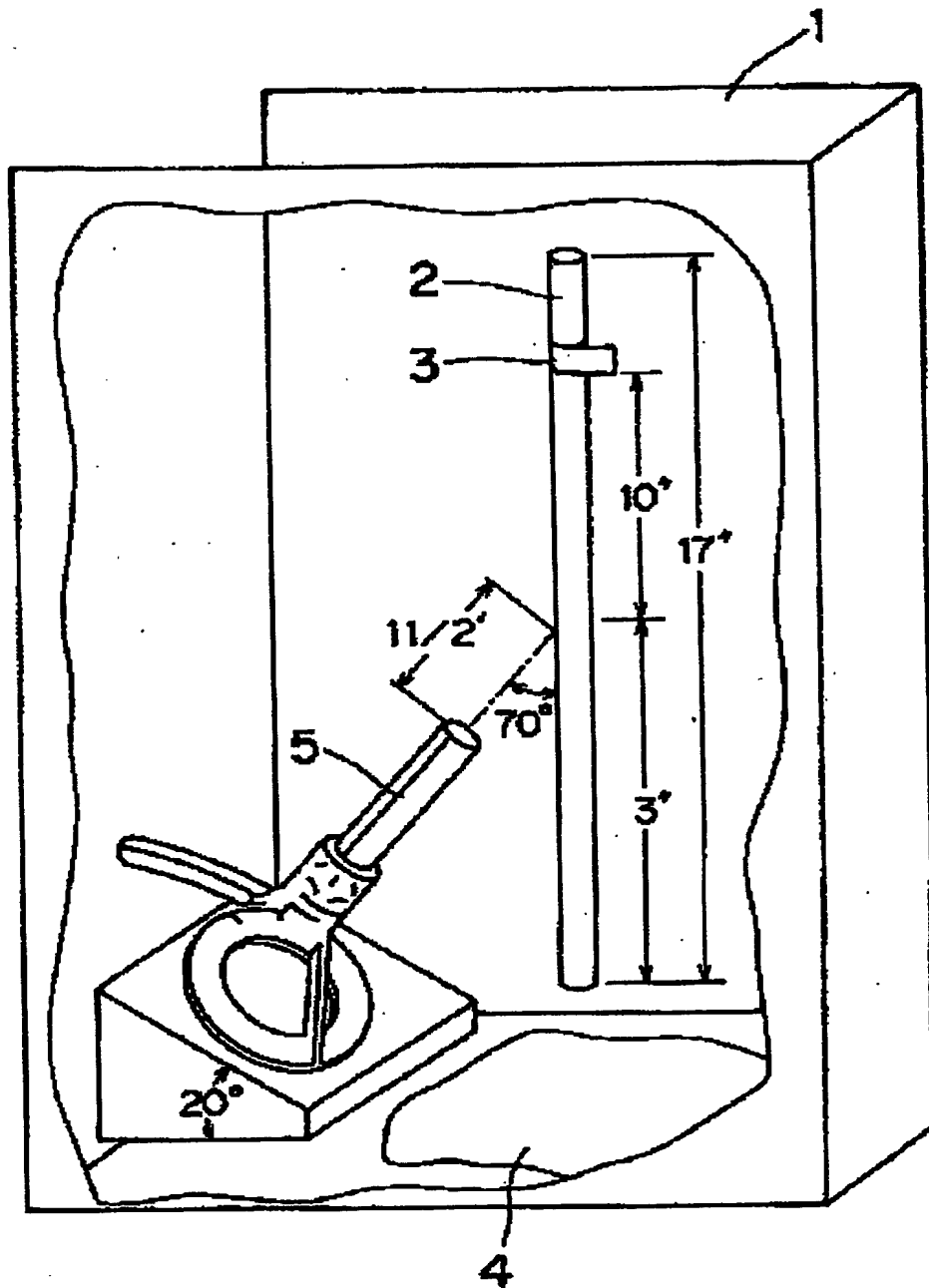
特 2002-173489

4 脱脂綿

5 バーナー

【書類名】 図面

【図1】





【書類名】要約書

【要約】

【解決手段】熱可塑性重合体（a 1）および熱硬化性重合体（a 2）から選ばれた少なくとも1種の重合体（A）：100重量部に対して、

金属水酸化物（B）： 50～250重量部

トリアジン系化合物（C）： 0.1～ 40重量部

多価アルコール （D）： 0.1～ 40重量部

の割合で含有することを特徴とする重合体組成物。その成形体。

【効果】本発明によれば、高度の難燃効果を有する重合体組成物、およびその成形体を提供することができる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、上記のような効果を有するので、各種成形体、たとえば電線被覆、テープ、フィルム、シート、パイプ、ブロー成形体などの用途に好適であり、特に電線シースおよび電線被覆の用途に好適である。

【選択図】なし

特2002-173489

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社